Radioaktive Umwandlungserscheinungen am Fluorit von Wölsendorf

Von

Luise Goebel

(Mit 2 Textfiguren und 3 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Einleitung.

Vorkommen und Paragenese des Flußspates von Wölsendorf (makroskopisch).

O. Mügge (1) hat als erster das Fluoritvorkommen von Wölsendorf in Oberbayern genauer beschrieben. Nach seinen Angaben tritt das Mineral in Gängen im Gefolge der dortigen Granitintrusion auf. Fluorwasserstoff haltige, auch Uran führende Wasser zersetzten die Gesteine, in die sie eindrangen, unter Abscheidung von CaF_2. Um die beträchtlichen Calciummengen, welche in den Flußspatgängen gebunden sind, zu erklären, läßt Priehäusser (2) Calciumsalzlösungen aus den überliegenden Sedimentdecken nach unten in die Spalten einwandern, während das Fluor von thermalen aufsteigenden Quellen mitgebracht wurde. Die in den Gangbildungen auftretenden Flußspäte sind zum Teil grobspätig und bilden größere Krystalle in Farben von hellgelb, braun, grün bis tiefblau, zum Teil findet sich der Flußspat aber auch in derben Massen von fast schwarzer Farbe. In den Gängen ist das Mineral begleitet von Quarz, gelben und roten, erdigen Eisenoxyden und Baryt, seltener treten ferner noch in Paragenese mit den schwarzen Flußspäten sekundäre Uranminerale in kleineren Mengen auf, Uranotil und Uranglimmer; Uranpecherz in schwarzen, nierig schaligen Aggregaten ist bis jetzt nur als große Seltenheit angetroffen worden, zusammen mit grellroten und gelben Zersetzungsprodukten. Sowohl die Baryt- als auch die Quarzkrystalle zeigen in Nachbarschaft von Uranmineralen charakteristische Verfärbungen, die ersteren sind lichtgelb bis braun gefärbt, der Quarz bekommt das Aussehen von Rauchquarz.

Die abweichenden Eigenschaften des schwarzen, bröckeligen Flußspates, der beim Zerschlagen den typischen Geruch des »Stinkflußspates« (freies Fluor [3]) aufweist, werden im folgenden näher beschrieben.

Aussehen und Paragenese (mikroskopisch).

Die mikroskopischen Untersuchungen sind an 15 Dünnschliffen aus verschiedenen Handstücken vorgenommen worden, so daß wohl allgemeine Schlüsse erlaubt sind. In den Schliffen (Dicke zirka 15 μ) zeigen die Flußspatindividuen unregelmäßig wechselnde, farblose und gefärbte Anwachszonen, die selten noch genauer krystallographisch orientiert sind, sondern gegen- und ineinander verschoben oder ganz verruschelt. Daß trotz der vielen farblosen Stellen der Fluorit im Handstück schwarz erscheint, wird durch die intensive Färbung mancher Zonen hervorgerufen, die noch im Dünnschliff undurchsichtig sind.

Die Farbe wechselt von preußischblauen bis zu rotvioletten Tönen, und zwar abgestuft von der blassesten Schattierung bis schwarz. Oft grenzen tiefgefärbte Zonen unmittelbar an farblose, oft zieht sich die Färbung in feinen Adern, Flecken, Streifen durch farbloses Gebiet, blaue Wolken und Bänder erscheinen in rötlichen Teilen und umgekehrt.

An Einschlußmineralen ist Quarz das häufigste, vielfach in schönen Krystallen ausgebildet; außerdem kommt Hämatit vor, selten Uranotil. Dieser tritt in faserigen Aggregaten auf mit einem deutlichen Pleochroismus von hellgraugelb nach zitronengelb. Seine Lichtbrechung ist wesentlich höher als die des Fluorits, die Interferenzfarben sind anormal, gewöhnlich ein sehr helles Blaugrün. (Genauere optische Daten des Uranotils gibt O. Mügge l. c.) Eine ganz andere Substanz liegt in den breiten Spaltenfüllungen vor, die meist von Verfärbungszonen umsäumt sind; eine isotrope Substanz mit ganz extrem niedriger Lichtbrechung; es kann sich wohl nur um Opal handeln (Anfärbbarkeit mit Fuchsinlösung). Bekanntlich adsorbiert Kieselgel die radioaktiven Stoffe sehr stark, und es ist daher die Frage, ob der Opal in bezug auf den Fluorit von gleichem Alter ist wie die gut ausgebildeten Quarzkrystalle, oder ob er nicht erst später in das durch radioaktive Strahlung aufgelockerte und zum Teil zerstörte CaF_2-Gitter eindrang und unter Aufnahme der noch vorhandenen radioaktiven Stoffe den Fluorit verdrängte.

Die doppelbrechenden Spaltrisse, die den Wölsendorfer Fluorit, ob farblos, ob gefärbt, parallel (111) durchkreuzen, können nicht, wie Mügge vorläufig annahm, Uranotil sein, da sie widerstandsfähig gegen Behandlung mit Säuren sind.

Es fehlt auch jede Andeutung einer radioaktiven Wirkung längs der Spaltrisse, das Material durchsetzt auch ganz farblose Fluorite, die gar keine radioaktiven Stoffe enthalten. Die Risse gehen meist von größeren Quarzeinschlüssen aus, haben eine sehr schwache Doppelbrechung wie dieser, γ parallel der Spaltungsebene sind wohl nichts anderes als Quarz.

Hauptteil.

1. Die Höfe.

Entwicklungsreihen.

Meist in den dunkelsten Anwachszonen des schwarzen Stinkspates, aber auch gelegentlich in helleren, finden sich kleine kreisförmige, verfärbte Gebiete. Dort sind die radioaktiven Stoffe in kleinen Kernen so konzentriert, daß sich die Reichweiten der sehr wenig durchdringenden α-Strahlung der verschiedenen Zerfallsprodukte als scharfe Ringe markieren. Es sind dies die von Mügge l. c., Gudden (4) und Schilling (5) ausführlich beschriebenen Höfe. Außer diesen Ringhöfen beobachtete Mügge noch sogenannte Ballenhöfe, die einen undurchsichtigen, tiefvioletten Ballen im Zentrum haben und darum her eine ringförmige, ausgebleichte Zone. Sie sind größer als die Ringhöfe und nach Mügges Ansicht durch die Verteilung der strahlenden Substanzen auf den ganzen Ballenraum zu erklären. Von den späteren Autoren sind die Ballenhöfe dann völlig außer acht gelassen worden.

Es soll im folgenden unter »Alter« eines Hofes die gesamte in ihm manifestierte α-Strahlung verstanden werden, einerlei, ob die Wirkung dieser Strahlung durch lange Zeit oder große Konzentration der strahlenden Stoffe im Kern hervorgerufen wurde.

Es ergibt sich dann aus der vorhandenen Literatur und den neueren Beobachtungen im allgemeinen eine bestimmte Entwicklungsreihe, die an der Abbildung 1 recht gut gezeigt werden kann. Im Sinne der oben gegebenen Definition ist Hof 1 der jüngste, der äußerste Ring entspricht der Reichweite der Ra Em im Fluorit. Außer der Andeutung der Ringe ist eine Verfärbung vom Kern bis zum Ra-Ring vorgedrungen. Bei Hof 2 beginnen die innersten Ringe (U 1 und U 2) auszubleichen, die vom Kern ausgegangene Verfärbung ist maximal zwischen Ra und Ra A ausgebildet, der Ra C-Ring im charakteristischen großen Abstand ist angedeutet. Im Stadium 3 sind die inneren Reichweiten samt der Verfärbung ausgebleicht, Ra A- und Ra C-Ring sind klar und scharf. Der Hof 4 zeigt die außerordentlich interessante Erscheinung (leider in der Photographie nicht ganz deutlich), daß der Ra C-Ring doppelt zu werden beginnt. Er wird breit und unscharf, bis sich zwei schmale und wieder scharf markierte Ringe trennen. Bei Hof 5 sind Ra A, innerer Ra C-Ring und alle übrigen ausgebleicht oder nur noch in undeutlichen Spuren vorhanden. Von diesem Stadium aus, meint Schilling l. c., könnte wohl ein neuer Ringhof gebildet werden, »obwohl dieser Auffassung ernste Einwände entgegenstehen.«

Hof 5 macht den Eindruck, als ob sein Kern größer sei als der bei 4. Diese Erscheinung wäre meiner Meinung nach folgendermaßen zu deuten:

Der dicke, schwarze Punkt, der den Hofkern verdeckt, bedeutet eine äußerst intensive zweite Verfärbung, die vom Kern ausgehend sich ausbreitet. Hof 6 und 7 zeigen den Vorgang im Fortschreiten, der äußere Ring des Ra *C* bleibt dabei immer klar und scharf markiert. Er ist der einzige von allen Ringen, der frei von jeder Beeinflussung durch α-Strahlen anderer Substanzen sich bilden und erhalten kann, weil er die größte Reichweite hat. Auch im Stadium 9 und 10, wo die Höfe schon ganz unter den Begriff Ballenhöfe fallen, würde der scharfe Ra *C*-Ring zu erkennen sein, wenn die Höfe durch den Dünnschliff genau zentrisch getroffen wären. Um einwandfrei zu beweisen, daß ein zentrisch geschnittener Ballenhof einen scharf markierten Ra *C*-Ring hat, habe ich einen solchen sehr »alten« Hof allein aufgenommen, Abbildung 2.

Nach den gemachten Beobachtungen, die noch durch eingehende Messungen unterstützt werden, scheint die Annahme begründet, die Ballenhöfe als die späten Altersstadien der Höfe aufzufassen. Schon bei dem Hof vom Typus 8 manchmal, immer aber von 10 an, beginnt im Innern des tiefvioletten Ballens die gänzliche Auflösung des zersetzten Fluorits, Kieselgel dringt ein, das schließlich zur Zerstörung des ganzen Hofes führen kann, unter Bildung einer kreisrunden Pseudomorphose von Opal, der manchmal durch mikroskopisch erkennbare Hämatitbeimengungen etwas gelbfleckig erscheint. Auch Mügge beobachtete, daß die Ballenhöfe meist untermischt mit gelblichen Pseudomorphosen nach den Höfen auftreten.

Reichweiten.

A. Schilling l. c. hat die Reichweiten der radioaktiven Substanzen im CaF_2 gemessen und sie mit befriedigender Genauigkeit durch einen Umrechnungsfaktor in die Luftreichweiten übergeführt. Seine Meßergebnisse bringt die folgende Tabelle:

Radioakt. Element	Radius im CaF_2 in *cm*	R·1915 in *cm*	Experimentelle Luftreichweiten nach Geiger
Ra *C*	34·5	6·61	6·61
Ra *A*	23·5	4·50	4·48
Ra Em	20·5	3·93	3·91
Po	19·3	3·695	3·72
Ra	16·9	3·24	3·21
Jo	15·8	3·03	3·03
U II	14·4	2·76	2·91
U I	14·0	2·68	2·53

Da die vorliegende Arbeit ursprünglich als Reichweitenkontrolle angeregt worden war, habe ich mich lange mit solchen Messungen beschäftigt. Es wurde dazu ein Zeiß-Mikrometer-Okular verwendet, das genau auf das benutzte Objektiv ausgewertet war. Die kleineren Reichweiten bis Polonium ergaben gute Übereinstimmung mit den Werten von Schilling, im besonderen scheint auch mir die

Annahme richtig, daß die Reichweiten von Uran I und Uran II nicht unterschieden werden können (Gudden l. c.). Bei der großen Schärfe und Schmalheit der Ringe im allgemeinen kann nicht einer zwischen 14·0—14·4 μ Radius von Hof zu Hof schwanken; meistens liegt die gemessene Reichweite zwischen den beiden Werten genau in der Mitte bei 14·2 μ.

Die gute Übereinstimmung begann jedoch schon bei Ra Em nachzulassen, versagte bei Ra *A* häufig und bei Ra *C* fast vollständig.

Das Suchen nach einer Gesetzmäßigkeit für die weit abweichenden Ergebnisse der Messung, wie sie zahlenmäßig angegeben werden, führte auf die Abhängigkeit der Reichweite vom Alter des Hofes. Bei der ersten Andeutung hat der Ra *C*-Ring die vorgeschriebene Entfernung von 34·5 μ vom Kern, aber schon, wenn er kräftig rundherum ausgebildet ist, geht seine Reichweite bis auf 35·5 μ. Im Stadium 4 (siehe Abb. 1) ist der Radius des äußeren Ra *C*-Ringes 37·2 μ, der des inneren, der dann bald ausbleicht, 32·2 μ. Solche Ringe von »wechselnder Reichweite« zwischen dem regulären Ra *A*- und Ra *C*-Ring hat Schilling auch beobachtet und mit Photographien belegt, ohne eine Erklärung dafür zu finden. Im Hof 7 hat der Ra *C*-Ring bereits einen Radius von 39·6 μ usw. fort. Ich versuche im folgenden die einzelnen Entwicklungsstadien darzustellen.

Hof im Stadium	Anzahl der gemessenen Höfe	Reichweite von Ra *C*
1	14	—
2	32	35·5
3	26	36·6
4	10	37·2
5	14	37·8
6	7	38·6
7	9	39·8
8	7	42·3
9	4	43·1
	123	

Diese Tabelle ist insofern nicht sehr befriedigend, als die Reichweite offenbar eine durch Zahlen nicht genau festlegbare Funktion des »Alters« des Hofes ist und die oben willkürlich herausgegriffenen Typen 2 bis 9 bei der großen Anzahl der vermessenen Höfe nicht immer genau vorlagen, sondern auch alle Übergänge dazwischen. Die Zuordnung zwischen Ra *C*-Reichweite und Aussehen des Hofes ist eindeutig, es gehört zu einer bestimmten Ausdehnung des Ballens ein bestimmter Radius und umgekehrt. Diese Zusammengehörigkeit ist übrigens auch in grober Schätzung, durch Ausmessung der photographischen Höhe zu ersehen.

Ionisation.

Es lag der Versuch nahe, die gesetzmäßige Abhängigkeit in einem graphischen Bild darzustellen. Auch Schilling versuchte eine

derartige Darstellung. Er gibt eine Kurve, welche die Summe der Ionisation aller acht α-strahlenden Zerfallsprodukte dividiert durch das Quadrat des Abstandes von der Strahlenquelle als Ordinate, die Reichweite als Abszisse hat. Die Kurve fällt naturgemäß monoton ab, und es erscheint ihm unerklärlich, daß sich die Reichweitenenden eher markieren als Wirkungen in größerer Nähe des Kerns. Er glaubt dann, die Aufzeichnung der Reichweiten beruhe darauf, daß am Ende der Bahn, wo die Geschwindigkeit des α-Teilchens auf 0 heruntersinkt, die Ionisierungsdichte ein Maximum sei und so die Färbung hier zuerst merklich werde.

Wenn man aber die Verteilung der ionisierenden Wirkung auf die Bahn nach der Bragg'schen Kurve (6), die experimentell gefunden wurde, in Betracht zieht, so erhellt, daß das Maximum der Ionisation und das Ende der Reichweite nicht zusammenfallen. In Gasen wird unter Reichweite der Punkt P verstanden, an dem der Steilabfall

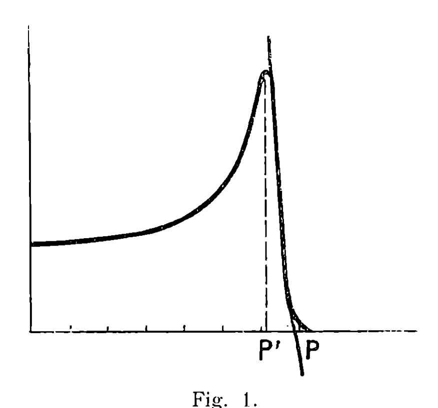


Fig. 1.

der Bragg-Kurve oder besser eine Tangente an diesen Steilabfall die Achse schneidet (Fig. 1). Als Ordinate wird dabei die Ionisation pro Längeneinheit aufgetragen, als Abszisse die Reichweite. In festen Körpern wird der Abszissenpunkt der maximalen Ionisation darunter verstanden P', an dem eine färbende Wirkung zuerst auftritt. Dies sind zwei völlig getrennte Punkte, deren Gleichsetzung bei Übertragung der Begriffe Unstimmigkeiten verursacht.

Es hat sich jedoch der Begriff Reichweite für das erste Sichtbarwerden der spezifischen Wirkung eines α-Strahlers in festen Körpern entsprechend dem Punkt P' derart eingebürgert, daß im folgenden daran festgehalten werden soll; es sei hier nur auf die Differenz der beiden Definitionen hingewiesen.

Der nach außen wandernde Ring des RaC demonstriert offenbar den Steilabfall der Bragg'schen Ionisationskurve. Es können also die Beziehungen zwischen Reichweite, Geschwindigkeit und Ionisierungsdichte nicht wesentlich verschieden sein in festen Körpern von den in Gasen; es wäre sonst auch ganz unverständlich, daß das Bremsvermögen für α-Strahlen unabhängig vom Aggregatzustand ist.

Das Geiger'sche Gesetz für die Geschwindigkeit der α-Teilchen in Luft lautet (7):

$$v^3 = a \cdot R, \text{ wobei } a = 1.0758 \cdot 10^{27} \text{ ist.}$$

Unter der Annahme, daß dieser Faktor a für den festen Körper nicht wesentlich abweicht von dem für Luft gefundenen, gilt die gleiche Proportionalität, die für die Reichweiten von Geiger l. c. aufgestellt wurde, auch für die Geschwindigkeiten in der 3. Potenz.

$$\frac{{}^{R}\text{Luft}}{{}^{R}\text{CaF}_2} = 1915 = \frac{{}^{V3}\text{Luft}}{{}^{V3}\text{CaF}_2}$$

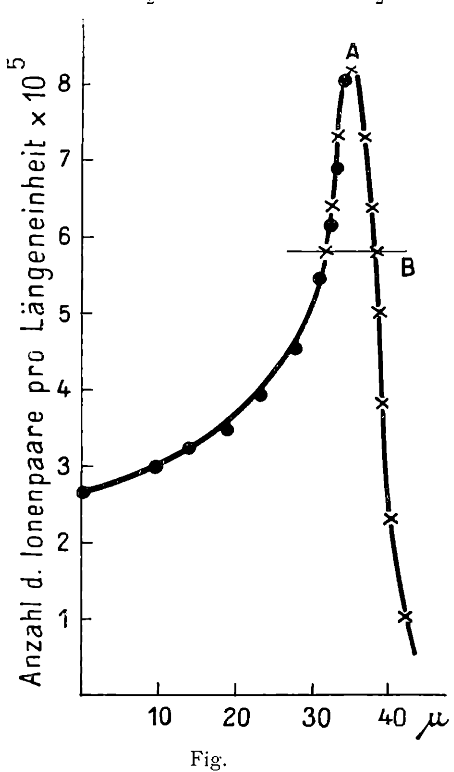


Fig.

Es wurde so die Anfangsgeschwindigkeit für die α-Teilchen des RaC im Fluorit aus der von Rutherford (8) experimentell gefundenen Anfangsgeschwindigkeit in Luft $= 1.923 \cdot 10^9$ *cm*/sec. berechnet:

$${}^{V}\text{CaF}_2 = 1.5483 \cdot 10^8 \, cm/\text{sec.}$$

Die Ionisation pro Längeneinheit ist der Geschwindigkeit umgekehrt proportional, das ergibt die Gesetzmäßigkeit:

$$\frac{{}^{\text{Ion}}\text{Luft}}{{}^{\text{Ion}}\text{CaF}_2} = \frac{{}^{V}\text{CaF}_2}{{}^{V}\text{Luft}}$$

Unter Zugrundelegung des experimentell gefundenen Wertes für Luft kann so die Ionisation im Fluorit errechnet werden. Anfangswert ist

$$^{\mathrm{Ion}}\mathrm{CaF_2} = 2.763 \, . \, 10^5 \text{ Ionenpaare.}$$

Die Geschwindigkeit eines Teilchens an jeder Stelle x seiner Bahn

$$V(x) = a^{1/3}(R - x)^{1/3}$$

daraus ist die Ionisation pro Längeneinheit für jede Geschwindigkeitsabnahme = Restreichweite zu errechnen.

Das graphische Bild der Bahn der Ra*C*-α-Teilchen im Fluorit ergibt naturgemäß einen der Braggkurve analogen Verlauf (Fig. 2). Die Zeichen 0 bedeuten die errechnete Anzahl der Ionenpaare, die x die gemessenen Reichweiten, die im aufsteigenden Kurvenaste in die errechnete Kurve eingetragen wurden. Die absteigende Kurve von A bis B ergab sich durch Gegenüberstellung der gleichzeitig auftretenden inneren und äußeren Ra*C*-Ringe; von B abwärts sind die gemessenen Reichweiten mit gleichbleibender Krümmung der Kurve eingetragen.

Die errechnete Steilheit der Kurve scheint in der Natur vorzuliegen, denn der Ra*C*-Ring ist, wenn er rundherum deutlich ausgeprägt ist, schon von dem Punkt A der Hauptionisation weggerückt, dort ist bereits Ausbleichung eingetreten. Das Auseinandertreten des Ringes würde durch die beiden auf einer Geraden liegenden Punkte recht gut veranschaulicht, die »Alters«stadien der Höfe wären durch Verschiebung einer Geraden parallel der x-Achse abzuleiten.

2. Die Färbung.

Theoretisches.

Welches ist nun der Vorgang, der bewirkt, daß die α-Teilchen eine Färbung oder Verfärbung hervorrufen?

Beim Durchfliegen des Gitters reißen sie Elektronen los, die — sofern sie nicht in die Ausgangslage zurückkehren — sich an andere Ionen anlagern, diese neutralisieren und so die Bindung CaF2 zerstören. Das freie gasförmige Fluor entweicht nach Möglichkeit an feinsten Spalten und Rissen und verursacht beim Zerschlagen den charakteristischen Stinkgeruch. Die Ca-Atome schließen sich zu kolloiden Partikelchen zusammen, die von einer bestimmten Größenordnung an sichtbares Licht absorbieren, also färbend wirken. Daß in der Tat jeder Überschuß von freiem Ca im Fluoritgitter eine Färbung hervorruft, zeigten Wöhler und Karsanowsky (9) an farblosem Fluorit, der, mit Calciumdampf bestrahlt, sich intensiv violett färbte.

Es ist von vielen Autoren schon die Möglichkeit diskutiert worden, daß die Fluorite, mindestens die von Wölsendorf, Joachimsthal und Cumberland, wo sie mit Uranmineralien auftreten, ihre

Gesamtfärbung der Radiumstrahlung verdanken, aber auch ernste Einwände sind dagegen erhoben worden.

Steinmetz meint, die α-Strahlen könnten die Gesamtfärbung nicht bewirken wegen ihrer begrenzten Reichweiten; β- und γ-Strahlen könnten auch nur da gewirkt haben, wo die α-Strahlen durch Höfe nachgewiesen sind. Es gebe aber viele gefärbte Fluorite, die keine Höfe enthalten. Die gefärbten Zonen seien auch oft so breit oder so schmal, daß sie mit gar keinen Reichweiten der bekannten radioaktiven Stoffe zusammenzubringen seien.

Dem wäre vielleicht entgegenzuhalten — was aber nur für den Wölsendorfer Fluorit gilt — wie überhaupt alle Betrachtungen, die jetzt folgen, da ja nur am Wölsendorfer Fluorit eingehendere Beobachtungen und Versuche gemacht worden sind:

Höfe konnten nur da entstehen, wo die radioaktiven Substanzen in genügender Konzentration in einem sehr kleinen Kern angehäuft sind, so daß die sehr wenig durchdringende α-Strahlung sich aufzeichnen konnte. Im allgemeinen sind die wirksamen Stoffe als Fremdkörper im Fluoritgitter allenthalben und in so winzigen Spuren verteilt, daß durch die durch- und übereinandergehenden Wirkungen aller drei Strahlungsarten ein einfacher Summationseffekt, nämlich die allgemeine Färbung, entstand. β- und γ-Strahlen haben ein viel größeres Durchdringungsvermögen, aber deshalb eine geringere Ionisierungsdichte.

Die feinen Verästelungen und wolkig blassen Farbflecken werden wohl durch so minimale Spuren von strahlender Substanz erzeugt worden sein, daß nur in allernächster Nähe des Einschlusses einstweilen ein Effekt hervorgebracht worden ist; ein geologisches Zeitalter später sind wahrscheinlich auch diese Zonen gleichmäßig und tief verfärbt, denn Zeit und Strahlungsintensität sind sicher gleichwertige Faktoren.

Beobachtungen im Ultramikroskop.

Der beste Beweis für die kolloide Natur des Pigmentes ist die Sichtbarmachung der färbenden Teilchen im Ultramikroskop. Schillings Versuche mit dem Spaltultramikroskop von Zsigmondy scheiterten größtenteils an den Materialschwierigkeiten. Die hofführenden, bröckligen Fluorite lassen sich in Schichtdicken, die durchleuchtbar sind, kaum herstellen, geschweige denn auf Hochglanz polieren.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, wurden Versuche mit dem Plattenspiegelkondensor der Firma Reichert in Wien angestellt. Das Instrument ist zur Beobachtung biologischer Dünnschnitte im Dunkelfeld angefertigt worden. Das Dunkelfeld wird durch Totalreflektion am Deckglas erzeugt, weshalb der Objektträger mitsamt dem Präparat eine bestimmte Dicke nicht überschreiten darf. Beleuchtungs- und Beobachtungsachse sind parallel. Eine ausführliche Beschreibung der Plattenspiegelkondensoren, ihrer Anwendungsmöglichkeiten, Vor- und Nachteile gibt O. Heimstädt (11).

Die Beobachtungen sind jeweils nach genauer Justierung des Dunkelfeldes durch Blutpräparate an Dünnschliffetzchen von höchstens 10 μ Stärke gemacht. Zur Beobachtung diente Immersionssystem 1/12 Zoll, numerische Apertur 1·3. Durch eine Rohrblende wurden die Strahlen mit größerer numerischer Apertur als 1·0 herausgeblendet, wodurch die Auflösungsfähigkeit sinkt. Trotzdem ist das Immersionssystem einem stärkeren Trockensystem vorzuziehen für Beobachtungen im Dunkelfeld, weil die Lichtverluste durch Spiegelung wegfallen, also eine höhere Lichtstärke erzielt wird. Die Bogenlampe, eigens für Dunkelfeldbeleuchtung gebaut, lieferte sehr starkes, praktisch paralleles Licht.

Als homogene Immersion wurde Zedernöl verwendet, und zwar sowohl zwischen Kondensor und Objektträger als auch zwischen Deckglas und Objektiv. Die Befunde waren folgende:

Ein im Dünnschliff farbloser Fluorit von Wölsendorf ist ultramikroskopisch vollkommen leer an allen Stellen, wo er homogen ist, d. h. frei von kleinen Rissen, Einschlüssen und Hohlräumen. Ebenso ein hellgrüner. Ein violettes Dünnschliffstück zeigt im Dunkelfeld unendlich viele und dicht aneinanderschließende helle Pünktchen, die wirr und regellos das gefärbte Stück ganz erfüllen. Die Teilchen sind sehr lichtschwach, und es ist unmöglich, ein Stück zu finden, das nicht wenigstens am Rande des Gesichtsfeldes irgendeine Inhomogenität aufweist, die die feineren Effekte überstrahlt. Nach Rayleigh (12) nimmt die Intensität des abgebeugten Lichtes ab mit dem Quadrat des Teilchenvolumens, also näherungsweise mit der 6. Potenz des Durchmessers, woraus sich zwanglos die sehr großen Helligkeitsunterschiede erklären. Außerdem stören auch die Reflexe der Teilchen, die in tieferen oder höheren Lagen des Schliffes beugend wirken, sowie bei sehr dünnen Präparaten die Rauhigkeiten der Schliffoberfläche.

Die Abb. 3 ist nach manchem fehlgeschlagenen Versuch entstanden und gibt wohl wenigstens im Zentrum des Bildes einigermaßen den Eindruck wieder, den der Beobachter hat. Der abgebildete Fluorit wird an der einen Seite des Bildes dunkler, dort ist das schwache Licht der beugenden Teilchen durch die starke Absorption der dunklen Farbe ausgelöscht, die »Lichtnebel« der Abbildung rühren von einem Spaltriß her, der außerhalb des Gesichtsfeldes verläuft.

Auch ein Präparat mit Höfen ist untersucht worden. In den ausgebleichten Stellen der Höfe sind die Teilchen erheblich lichtstärker, also größer und nicht so dicht geschart. Der Beobachter hat den Eindruck, daß die größeren Teilchen die kleineren, vom Hofkern ausgehend, vor sich hertreiben, bis bei der gefärbten Reichweitengrenze die kleinen, dichtliegenden Teilchen wieder erscheinen. Bei dem Versuch, dieses Bild photographisch festzuhalten, ist das Präparat infolge der trotz Kühlers sehr starken Wärmestrahlung der Bogenlampe verlorengegangen, so lange war vergeblich nach einer einigermaßen homogenen Stelle gesucht worden.

Es wurde dann ein Fluoritdünnschliffstück durch Erhitzen entfärbt; es stellt der Photographie nicht so viel Widerstände entgegen und zeigt in der Abbildung deutlich die allgemein verteilten lichtstärkeren Kolloidteilchen; analog der Größe und Verteilung der beugenden Teilchen in den ausgebleichten Stellen der Höfe (Abb. 4). Leider erlaubt das Beugungsbild keinen Schluß auf die Form der Teilchen; die größere Lichtstärke verbürgt jedoch die Anwesenheit größerer Teilchen in den entfärbten Stellen.

Um Aufschluß zu erhalten über die Frage, ob diese größeren Teilchen unbegrenzt weiterwachsen oder ob neben ihnen eine neue Generation von kleineren Teilchen, die wieder färbend wirken, beständfähig ist, wurde das ausgebleichte, hier abgebildete Dünnschliffstück im Radiuminstitut drei Monate mit einem starken Poloniumpräparat bestrahlt mit abgelöstem Deckglas im direkten Kontakt, so daß die rascher wirkenden α-Strahlen zur Geltung kommen konnten. Das Stück ist mikroskopisch hellviolett, der ultramikroskopische Befund hat sich vollkommen verändert (siehe Abb. 5).

Die starken Lichtreflexe der Abbildung rühren von Inhomogenitäten der Schliffoberfläche her, sie durchkreuzen sich im (111) Spaltwinkel. Die kleinen Teilchen, die schwach leuchten, wie die der Abb. 3, aber bei weitem nicht so dicht liegen wie diese, sind wohl auch in dem überlichteten Gebiet ganz gut zu erkennen.

Wohin sind aber die großen Teilchen gekommen, die das Bild des ausgebleichten Stückes erfüllten? Entweder sind sie über die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarmachung gewachsen, oder das Ca ist zu eigenen kleinen Gitterkomplexen innerhalb des zerstörten Fluoritgitters auskrystallisiert. Gute Aufschlüsse über das Verhältnis der Gitterkräfte des Fluorits zu der Oberflächenspannung des Calciums gäbe ein farbloser CaF_2-Krystall von höchster chemischer Reinheit, der durch Bestrahlung mit Ca-Dampf violett gefärbt, dann ausgebleicht und zum zweiten Male gefärbt werden müßte. In dem hier vorliegenden Fall, wo das Ca dem Gitter selbst entstammt, könnte vielleicht eine hochempfindliche Röntgenstrukturaufnahme des Fluorits den Parameter des gleichfalls kubisch krystallisierenden Calciums neben dem Parameter des Fluorits nachweisen. Versuche dieser Art sollen noch angestellt und später veröffentlicht werden.

Primäre und sekundäre Färbung.

Die Höfe sind meist etwas dunkler gefärbt als der Grund, in dem sie liegen. Die vielen Höfe der Abb. 1 liegen in einem Stück, das noch bei 12 μ Stärke ziemlich intensiv blau war.

Es gibt jedoch eine bestimmte Intensität der rotvioletten Färbung, bei der die Reichweiten nicht mehr tiefer gefärbt sind als der Grund, in dem sie liegen, sondern ausgebleicht. Die Reichweitenenden heben sich als zarte helle Konturen von dem dunkelvioletten Grund ab. Solche »negative Höfe« (G. Kirsch, 13) konnte ich an rein blauen Stellen des Fluorits, auch an den tiefst gefärbten, nie

beobachten. Ebenso hat die allgemeine zarte Verfärbung, die sich vom Hofkern ausbreitet, immer einen rotvioletten Farbton, auch dort, wo der Hof im blauen Grunde liegt. Über die Farbtöne der Ringe ist wegen ihrer Schmalheit nichts auszusagen.

Nach diesen Beobachtungen zu schließen, muß es bestimmte Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten dieses oder jenes Farbtons geben. K. Przibram (14) hat gezeigt, daß die Farbe blauer Partien des Fluorits mit Höfen unter dem Einfluß von hohen Drucken in Rotviolett umschlägt, wobei die Höfe und die Verteilung der Farbe nach Stärken erhalten bleiben. Ebenso konnte er auch ein Pulverpräparat von grünblauem (Wölsendorfer) Fluorit durch hohen Druck auf blauviolette Farben bringen.

Doelter hat festgestellt (15), daß farblose Fluorite mit Radium bestrahlt blaugrüne Farben annehmen, nur selten und bei langer Bestrahlung ein violetter Ton erreicht wird. Auch bei der Ausbleichung durch Erhitzen verschwinden zuerst die blauen Töne, die Farbe des Fluorits spielt immer mehr ins Rotviolette, bis dann die völlige Entfärbung eintritt.

Alle diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß das dilut verteilte kolloide Pigment, durch Änderung seines Dispersitätsgrades allein, die verschiedenen Farben hervorbringt. Es besteht in jedem disperskolloiden System die Neigung, den Dispersitätsgrad zu verändern, wie [von Zsigmondy (16)] am Natrium und Gold gezeigt wurde. Wenn die Teilchen einander durch Druck oder Erhitzen genähert werden, so wirkt die Oberflächenspannung von einem gewissen Grad der Annäherung an so stark, daß die kleinen Teilchen, die die grüne Farbe erzeugen und die meines Erachtens unterhalb der Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarmachung liegen, sich zu größeren zusammenfügen, die nunmehr eine andere Wellenlänge des sichtbaren Lichtes absorbieren und dadurch einen Farbumschlag in Blau herbeiführen. Ebenso vollzieht sich der Farbumschlag von Blau in Violett bei neuerlichem Zusammenschluß der Teilchen; und schließlich der Umschlag von Violett zu farblos. Natürlich wirkt die Erzeugung neuer Kolloide etwa durch Radiumstrahlung im gleichen Sinne einer dichteren Lagerung der Teilchen.

Vergleich mit einem Joachimsthaler Stinkspat.

Ein derber, schwarzer, bröckliger Fluorit von Joachimsthal, der beim Zerschlagen einen starken Fluorgeruch entwickelt, wurde mir von Herrn Dr. Hlawatsch, dem ich auch an dieser Stelle bestens dafür danken möchte, freundlichst zur Untersuchung überlassen.

Das Handstück war von Quarz und auffallend rötlich gefärbtem Dolomit reichlich durchwachsen. Im Dünnschliff zeigen sich die aus vielen verzerrten Einzelindividuen zusammengesetzten Quarzeinschlüsse, durchwachsen von zahlreichen, hellgefärbten oder farblosen Mineralen von glimmerartigem Aussehen. Achsenbilder konnten wegen

der Kleinheit des Materials nicht beobachtet werden; die Licht- und Doppelbrechung allein gibt aber keine sichere Unterscheidungsmöglichkeit zwischen richtigen hellgefärbten Glimmern (der Muskovitreihe) und hellen Uranglimmern. Außerdem sind Quarz und Dolomit reichlich von Apatitnädelchen durchwachsen, der Dolomit ist auch im Dünnschliff noch rötlich gefärbt.

Die Verteilung der Färbung ist beim Joachimsthaler Stinkspat der des Wölsendorfers vollkommen analog. Nur die violetten Farbtöne fehlen fast völlig. Sehr dunkle, blaue Anwachszonen treten auf neben helleren und farblosen. Sie stoßen meistens mit krystallographischen Winkeln nach den Flächen (100) oder (110) zusammen, verruschelte Zonen sind selten. Adern, Flocken, Streifen, Wolken von helleren und dunkler blauen Schattierungen durchziehen wirr das Stück. Die Verfärbungsgebiete der sehr vereinzelten Höfe sind deutlich rotviolett, auch drei minimale gelbliche Einschlüsse von schwacher Doppelbrechung mit rotvioletten Verfärbungssäumen wurden beobachtet.

Zwei Dünnschliffe aus demselben Handstück sind untersucht worden. Der eine Schliff enthielt gar keine Höfe, der andere 3 im Anfangsstadium mit zarter rotvioletter Verfärbungszone, ohne Ringe; 4 mit gut meßbaren Reichweiten von U I bis Em, beziehungsweise Ra*A*, 6 mit ausgebleichtem Hofinnern und Ra*A* und Ra*C*-Ring. Die Reichweiten stimmen exakt mit den für den Wölsendorfer Fluorit gefundenen überein, wie dies auch Mügge angibt.

Das Fehlen der Ballenhöfe wie der rotvioletten Färbung spricht für verminderte Wirkung der radioaktiven Strahlung. Ob dies auf eine schwächer aktive Substanz zurückzuführen ist, oder auf ein geringeres geologisches Alter des untersuchten Joachimsthaler Fluorits, ist nicht festzustellen, da das Alter der einzelnen Fluoritgänge nicht genau bekannt ist.

3. Lumineszenzerscheinungen.

Theoretisches.

Ein farbloser Fluoritkrystall verfärbt sich im allgemeinen bei Bestrahlung nicht gleichmäßig, sondern bestimmte Schichten oder Anwachszonen färben sich rascher und intensiver. Steinmetz (17) hat in diesem Zusammenhang von »sensibilisierten« Schichten gesprochen, die durch Sulfidbeimengungen erzeugt sein sollen, andere Forscher haben eingeschlossene seltene Erden als Ursache der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmter Fluoritzonen angenommen (siehe Pringsheim).

Pringsheim führt aus (18), daß die Linienphosphoreszenz bei natürlichen Fluoriten an bestimmte Schichten im Krystall gebunden ist, und zwar an die am tiefsten gefärbten. Da die Färbung sowohl wie die Lumineszenzerscheinungen auf Elektronenabspaltungen beruhen, so handelt es sich offenbar in beiden Fällen um gleichstruierte Schichten, nämlich um solche, in denen eine Elektronen-

abspaltung durch Bestrahlung irgendwelcher Art leichter vor sich gehen kann als in anderen. In diesen Zonen müssen relativ viele Gitterbausteine nicht regulär gebunden sein, sondern lockerer, so daß sie leichter reagieren können.

Smekals Untersuchungen (19) haben gezeigt, daß zur Anlage solcher »Lockerstellen« im Raumgitter nicht Einschlüsse von Fremdatomen notwendig sind, sondern, daß Veränderungen in den Krystallisationsbedingungen allein, die Anzahl der angelegten Lockerstellen beeinflussen. Er bewies durch Färbungsversuche an synthetisch hergestellten Alkalihalogeniden von höchster chemischer Reinheit, daß um so mehr locker gebundene Atome vorhanden sind, je größer die Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle bei festgehaltener Temperatur oder je höher die Temperatur bei konstant gehaltener Wachstumsgeschwindigkeit ist. Die Variabilität dieser Bedingungen ist bei natürlich gewachsenen Krystallen sehr groß, so daß die sensibilisierten Schichten mit weniger reaktionsfähigen stark abwechseln.

Eingeschlossene Fremdatome begünstigen die Lockerstellenbildung, sind aber nicht notwendig dazu, infolgedessen sollen hier alle Spekulationen über die Rolle, die die seltenen Erden bei der Anlage von Lockerstellen im Fluoritgitter spielen, unterbleiben, denn ihre Anwesenheit im Wölsendorfer Fluorit ist zunächst durch nichts bewiesen.

Nur die reichliche Anwesenheit und allgemeine Verteilung der radioaktiven Elemente im Wölsendorfer Fluorit ist durch die nachbeschriebenen Versuche zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht. Zwei Dünnschliffe aus verschiedenen Handstücken haben sich nach 2 Monaten auf einer photographischen Platte vollständig aufgezeichnet. Die Platte war, wie auch alle zu den Abbildungen benutzten, Perutz, Per ortho, Braunsiegel, lichthoffrei. Nicht nur die Umrisse der Dünnschliffe sind auf der Platte verzeichnet, sondern auch die Färbungsverteilung ist angedeutet (Abb. 6), und zwar handelt es sich nicht um homogene Einwirkungen auf die Platte, sondern bei mikroskopischer Betrachtung lösen sich die Konturen in einzelne Punkte auf, von denen strahlenförmig die Schwärzung der Platte ausgeht.

Es soll also jetzt im folgenden der Versuch gemacht werden, die eigenartigen Abweichungen und das völlige Ausbleiben der doch für den Fluorit so charakteristischen Lumineszenzerscheinungen allein auf die radioaktiven Stoffe und die dadurch hervorgerufenen Gitterstörungen zurückzuführen.

Beobachtungen.

Es war zunächst auffallend, daß die schwarzen Stinkspäte von Wölsendorf bei der Erhitzung bis zur völligen Ausbleichung auch bei abgeblendetem Gasbrenner im verdunkelten Raum keine Spur von Thermolumineszenz erkennen lassen. Ein hellviolettes Stück klar durchsichtig zeigt, ebenso behandelt, lebhaftes grünes Leuchten, es ist spektroskopisch eine verwaschene Bande im Grün etwa bei

5100 A. und eine schwache im Violett bei 4200 A. festzustellen. Ein tiefviolettes, nur noch kantendurchscheinendes Stück, aber noch ohne Stinkgeruch, leuchtet sehr schwach violett; die Intensität des emittierten Lichtes ist zu gering, um noch zerlegt zu werden.

Diese Untersuchungen sowie alle folgenden wurden mit einem aus dem Radiuminstitut entliehenen Spektroskop gemacht. Das ganze Spektrum war nicht breiter als 3 *cm*, dafür konnten aber auch sehr geringe Lichtintensitäten noch untersucht werden, die bei den Versuchen fast ausschließlich resultierten.

Da es durchaus möglich erscheint, daß das emittierte Licht bei den tiefer gefärbten Stücken durch die starke Absorption der Eigenfarbe verschluckt wird, wurden von jeder der untersuchten Farbvarietäten auch ausgebleichte Proben zur Beobachtung herangezogen. Durchweg leuchteten die ausgebleichten Stücke tatsächlich etwas heller als die gleichen gefärbten.

Als ultraviolette Strahlenquelle wurde eine Hanauer Analysenquarzlampe mit einem Hauptmaximum bei 3650 A. und 3130 A. verwendet, die Herr Direktor H. Michel mir freundlichst zur Verfügung stellte.

Die folgende Tabelle bringt die Verteilung der Banden und die geschätzte Helligkeit des während der Erregung emittierten Lichtes. Die für die Benutzung eines gewöhnlichen Photometers erforderliche Lichtstärke wurde nie erreicht, so daß die Verteilung der Helligkeit auf die Emissionsbanden nicht gemessen werden konnte. Die Farbe des emittierten Lichtes war in allen Fällen bläulichviolett.

Farbe	Begrenzung der Emissionsbanden	Helligkeit
Hellgrün	4100—5800 A.	Stark
Hellgrün entfärbt	4050—6900	Sehr stark
Violett durchs.	4100—6400	Schwach
Violett entfärbt	4100—6200	Stark
Stinkspat	— —	—
Stinkspat entfärbt	4600—5900	Sehr schwach

Nach einer halben Stunde Bestrahlung phosphoreszierten nur der hellgrüne und der entsprechende ausgebleichte Fluorit, und zwar mit einer schwachen Bande zwischen 4800—5400 A. mit hellgrüner Farbe.

Auch die durch Kathodenstrahlung erzeugten Emissionsbanden seien noch hier angeführt, ihre spektrale Zerlegung ist wenig verschieden von den durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen, nur ist im allgemeinen die Intensität etwas größer:

Farbe	Begrenzung der Emissionsbanden	Helligkeit
Hellgrün	4000—5900 A.	Sehr stark
Violett durchs.	4150—6800	Stark

Stinkspat zeigt dumpfes, violettes Leuchten, das zu schwach ist, um spektrale Zerlegung zu erlauben.

Da von Kathodenstrahlen nur die Oberfläche erregt wird, sind hierbei die gebleichten Stücke nicht beobachtet worden. Auch hier phosphoresziert nur der hellgrüne, und zwar ziemlich lebhaft grün mit einer Bande von 4700—5400 A.

Da mir kein Phosphoroskop zur Verfügung stand, so bedeutet die Angabe — keine Phosphoreszenz —, daß beim Ausschalten der Lichtquelle im verdunkelten Zimmer das Stück nicht von der Umgebung unterschieden werden konnte.

Versuch einer Deutung.

Bei dem Versuch, diese Befunde zu erklären, sind die Ausführungen von Pringsheim l. c. sehr ausschlaggebend gewesen. Es erscheint nachgewiesen, daß bei einem geringen Gehalt an wirksamem Metall sich fast nur Lenard'sche Zentren von großer Dauer bilden in einer phosphoreszenzfähigen Substanz; mit zunehmender Konzentration wächst die Anzahl der Zentren kürzerer Dauer, das heißt solcher, die sehr rasch ausgeleuchtet werden, bis zuletzt die Momentanzentren überwiegen.

Die Zunahme der Zentren kurzer Dauer mit wachsender Konzentration des aktivierenden Metalls läßt sich leicht dadurch erklären, daß mit steigender Zahl der Fremdatome oder Lockerstellen die durch das Krystallgitter diffundierenden Elektronen kürzere freie Weglängen zwischen den einzelnen Phosphoreszenzzentren haben, also die Emission mit großer Wahrscheinlichkeit rasch auf die Absorption folgt.

Die wirksamen Metalle in dem Wölsendorfer Fluorit sind wohl sicher das Uran, Radium und die übrigen Zerfallsprodukte.

Nach Untersuchungen von G. Hoffmann (20) sind im hellgrünen Fluorit diese Stoffe in Konzentrationen von $0.27 \cdot 10^{-12} g$ pro Gramm Substanz vorhanden, im dunkelvioletten $2.24 \cdot 10^{-12} g$, also etwa zehnmal soviel. Im allgemeinen bestehen bei künstlichen Phosphoren die wirksamen Metallzusätze in $10^{-3} g$ pro g Substanz, es können also die radioaktiven Stoffe nicht das Dichtliegen der Zentren allein verursachen.

Nach Pringsheim kann infolge von Bestrahlung ein geringer Teil der im Gitter gebundenen Metallatome aus dem Ionenverband freigemacht oder wenigstens lockergemacht werden und als »gitterfremdes Atom«, vielmehr als Störungsstelle, die Rolle der Lenard'schen Phosphoreszenzzentren übernehmen. Wir sahen, daß die Radiumstrahlung imstande ist, Ca-Atome aus dem Gitterverband zu lösen, die dann eine färbende Wirkung haben; je intensiver die Färbung ist, desto mehr gelockerte oder ganz gelöste Ca-Atome sind dem Gitter eingelagert. Bei den tiefdunkel gefärbten Fluoriten liegen diese Störungsstellen so dicht, daß die durch Strahlung abgespaltenen Elektronen des einen Zentrums direkt in ein nahegelegenes eingehen, die freien Weglängen der Elektronen sind praktisch $= 0$.

Durch den Ausbleichungsvorgang schließen sich die freien Ca-Atome, wie wir früher sahen, enger zusammen, die Zahl der Zentren wird herabgesetzt, daher zeigen die ausgebleichten Stinkspäte wieder schwaches Lumineszenzlicht. Es ist unmöglich, daß die Absorption der mehr oder weniger gefärbten Stücke den Lichtverlust allein bewirkt, denn dann müßten die ausgebleichten Proben aller Varietäten offenbar die gleiche Helligkeit und Verteilung des emittierten Lichtes zeigen.

Zusammenfassung und Schluß.

Die Ergebnisse der Arbeit sind im wesentlichen folgende:

Die Anzahl der Uranotileinschlüsse im Wölsendorfer Stinkspat ist überschätzt worden. Es handelt sich meistens um Kieselsubstanz, insbesondere auch bei den doppelbrechenden, gekreuzten Spaltrissen.

Die Ballenhöfe sind nichts anderes als »gealterte« Ringhöfe, was durch Abbildung von Entwicklungsreihen und durch Reichweitemessungen belegt wird. Es wird auch der Versuch unternommen, die Ionisation längs der Bahn der (Ra *C*) α-Teilchen im Fluorit graphisch festzuhalten, unter Zugrundelegung der Bragg'schen Ionisationskurve.

Durch Beobachtungen im Dunkelfeld (Plattenspiegelkondensor) wird die kolloide Natur des Pigments für den Wölsendorfer Fluorit nachgewiesen. Die Farbe ändert sich mit dem wechselnden Dispersitätsgrad der kolloiden Ca-Teilchen, und zwar entsprechen der kleinsten Teilchengröße die grünen Farben (vielleicht müßte die Gelbfärbung noch vor dem Grün angenommen werden, was aber bis jetzt, durch nichts bewiesen, reine Vermutung ist), den größeren Teilchen entspräche die Blaufärbung, dann Violett und schließlich wieder farblos. Die Farbumschläge erfolgen durch Druck, Erhitzen oder Bestrahlung. Auch ein bereits ausgebleichtes Stück läßt sich wiederum färben. Die Gitterdeformationen, die vermutlich bei der Lockerung der Ionen und Ausscheidung neutralen Calciums und Fluors durch die Radiumstrahlung eintreten, sollen noch durch Röntgenstrukturanalysen geklärt und später veröffentlicht werden.

Zum Vergleich wird ein schwarzer Stinkspat von Joachimsthal herangezogen, der analoge Färbungsverteilung aufweist, jedoch fast keine rotvioletten Farbtönungen und sehr wenig Höfe enthält. Die Reichweiten der Ringhöfe stimmen mit den für den Wölsendorfer Fluorit gefundenen genau überein.

Grüne und hellviolette, durchsichtige Fluorite von Wölsendorf leuchten bei Erwärmung und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und Kathodenstrahlen, Nachleuchten zeigt nur der grüne. Der schwarze derbe Stinkspat läßt sich nur schwierig zu einer sehr schwachen Lichtemission erregen. Außer den radioaktiven Stoffen übernehmen die aus dem Gitterverband gelösten Ca-Atome die Rolle des aktivierenden Metalls. Je dichter die so gebildeten Zentren liegen, um so kürzere freie Weglängen haben die abgespaltenen Elektronen,

um so rascher folgt also die Emission auf die Absorption. Bei den tiefgefärbten Fluoriten gehen die Elektronen fast momentan von einem Zentrum in ein benachbartes ein. Um den Einfluß der Absorption des emittierten Lichtes bei den dunklen Proben auszuschalten, wurden von allen auch ausgebleichte Stücke zur Beobachtung herangezogen.

Die Untersuchungen sind im mineralogisch-petrographischen Institute der Universität Wien durchgeführt worden. Den Leitern der physikalischen Institute, den Herren Professoren St. Meyer und K. Przibram bin ich zu Dank verpflichtet, daß sie mir verschiedene physikalische Versuche ermöglichten und auch stets mit Interesse und Ratschlägen an dem Fortgange der Arbeit teilnahmen, ebenso auch Herrn Privatdozenten G. Kirsch; Herrn Professor Michel vom Naturhistorischen Staatsmuseum in Wien und Herrn Dr. I. Bräutigam (Optische Werke Reichert) bin ich für die Überlassung von Instrumenten für meine Untersuchungen verbunden.

Vor allem gebührt mein Dank Herrn Professor Himmelbauer, meinem Lehrer, dessen unermüdlicher Hilfsbereitschaft, reger Teilnahme an der Arbeit und Förderung in jeder Beziehung ich stets sicher sein konnte. Für freundliche Anleitung in technischen Dingen, insbesondere bei der Mikrophotographie, sei auch an dieser Stelle Herrn Dr. Marchet, dem 1. Assistenten des Institutes, herzlichst gedankt.

Literaturverzeichnis.

1. O. Mügge, Göttinger Nachrichten, Heft 1, 1923.
2. M. Priehäusser, Zeitschr. f. prakt. Geologie, 1924.
3. J. Löw, Berichte d. chem. Ges., *14*, 1881.
   F. Henrich, Journal f. prakt. Chemie, N. F., *96*, 1917.
4. B. Gudden. Zeitschr. f. Kryst, *56*. 1921.
5. A. Schilling, N. J. f. Min., Beilagebd. *53*, 1926.
6. W. H. Bragg, Phil. Mag. (6), *8*, 1904,
   10, 1905,
   11, 1906.
   H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A.), *83*. 1910,
   82, 1909.
8. E. Rutherford und R. Robinson, Phil. Mag. (6), *28*, 1914.
9. L. Wöhler und H. Karsanowsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *47*, 1905.
10. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Kryst., *61*, 1925.
11. O. Heimstädt, Apparate und Arbeitsmethoden der Ultramikroskopie und Dunkelfeldbeleuchtung. Frankh'sche Verlagsbuchhdlg. Stuttgart.
12. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (4), *41*, 1871.
13. G. Kirsch, Geologie und Radioaktivität, Springer, Wien-Berlin. 1928.
14. K. Przibram, Mitteil. a. d. Inst. f. Radiumforschung, Wien, Nr. 230, 1929.
15. C. Doelter, Die Farben der Mineralien, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1915.
16. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Berlin 1907.
17. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Kryst., *58*, 1923.
18. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie. Struktur der Materie, Bd. 6, Berlin, 1928.
19. A. Smekal, Annalen der Physik, *83*, 1927,
    Zeitschr. f. Physik, *55*, 1929,
    Zeitschr. f. phys. Chemie (B), *3*, 1929.
20. G. Hoffmann, Zeitschr. f. Physik, *25*, 1924.

Erklärung der Tafeln I bis III.

Wölsendorfer Fluorit.

Fig. 1. Vergr. 250 fach. Radioaktive Höfe mit Nummern versehen nach »Alters«-Stadien.

Fig. 2. Vergr. 625 fach. Ein Ballenhof mit scharfem, schmalem Ra C-Außenring.

Fig. 3. Vergr. 700 fach. Ultramikroskopaufnahme eines tiefvioletten Dünnschliffs, 10 μ dick.

Fig. 4. Vergr. 700 fach. Ultramikroskopaufnahme vom gleichen Dünnschliff wie Fig. 3, durch Erhitzen entfärbt.

Fig. 5. Vergr. 700 fach. Ultramikroskopaufnahme vom gleichen Dünnschliff wie Fig. 3 und 4, nach der Entfärbung wieder gefärbt durch Ra-Strahlung.

Fig. 6. Natürliche Größe. Zwei Dünnschliffe, die im Dunkeln durch ihre eigene Ra-Strahlung in 2 Monaten ein Negativ lieferten.

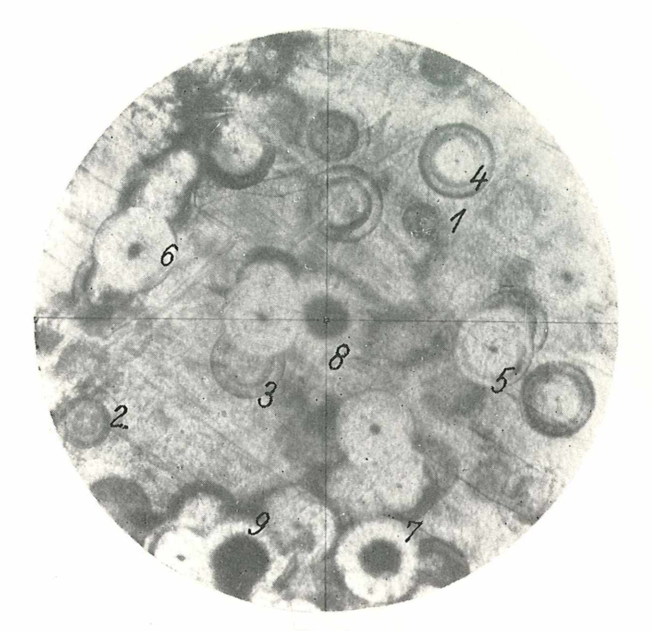


Fig. 1.

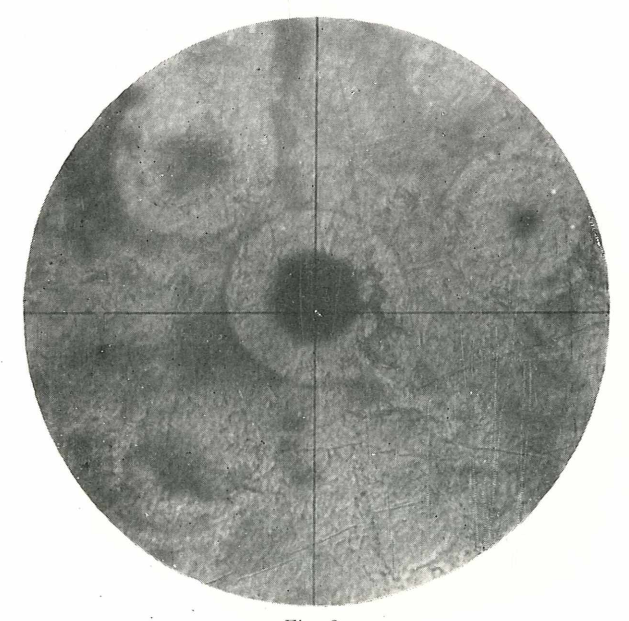


Fig. 2.

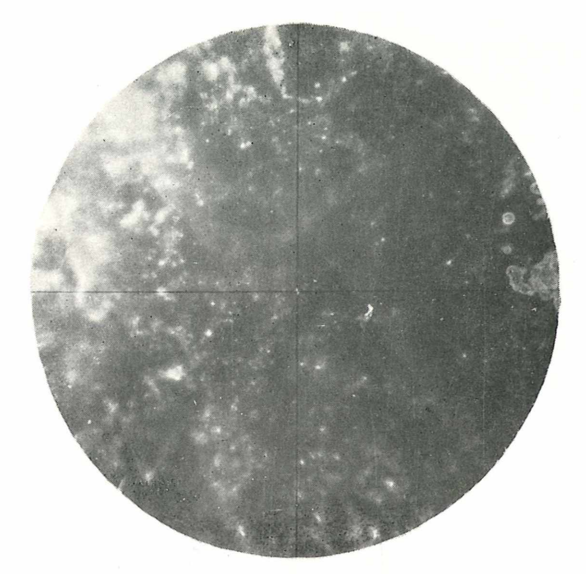


Fig. 3.

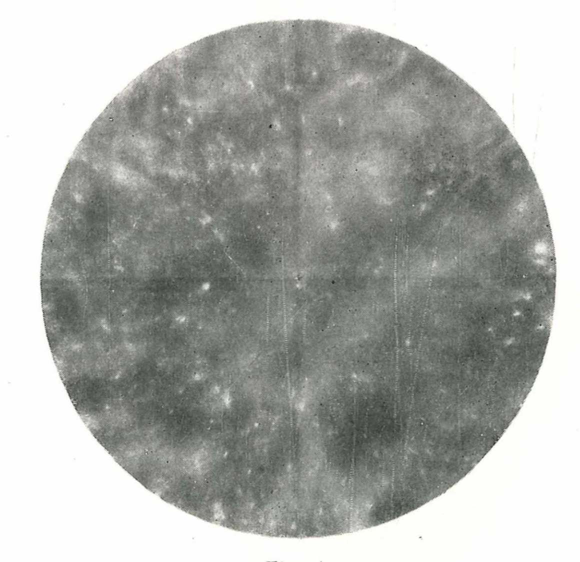


Fig. 4.

Goebel L.: Radioaktive Umwandlungserscheinungen am Fluorit von Wölsendorf. Tafel III

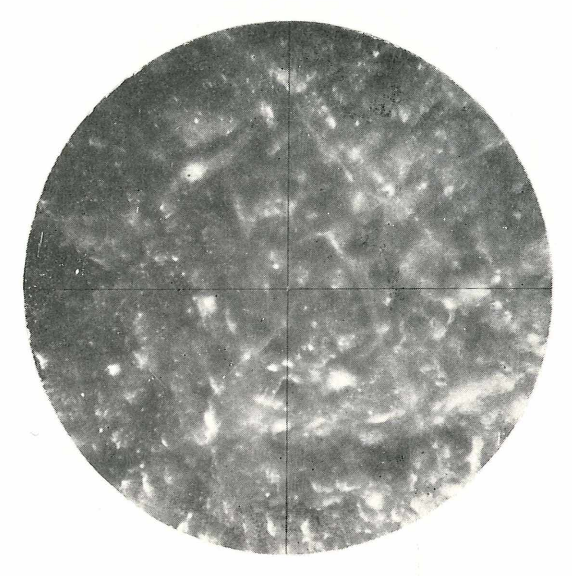


Fig. 5.

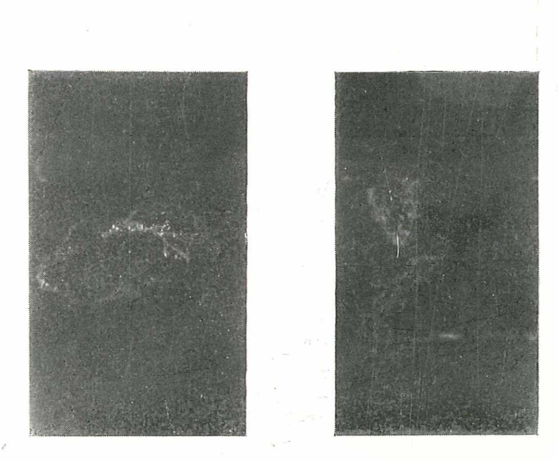


Fig. 6.